

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-091078
(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl. H05B 33/22 -
H05B 33/14

(21)Application number : 10-255824 (71)Applicant : MINOLTA CO LTD
(22)Date of filing : 09.09.1998 (72)Inventor : UEDA HIDEAKI
KITAHORA TAKESHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase light emitting intensity, and to exhibit stable performance even repeatedly used by constituting an electron injection layer of organic salt or an organic metallic complex of alkaline metal or alkaline earth metal.

SOLUTION: Organic salt or an organic metallic complex of alkaline metal or alkaline earth metal is used for an electron injection layer, electron injection performance is improved. A film thickness of the electron injection layer is desirably as thines 0.1 to 20 nm. Thus, since electric field strength can be increased, a flow of electrons becomes very smooth, and light emission starting voltage required for emitting the light from an organic EL element may be low, so that the light can be stably emitted for many hours. Particularly, Li, K and Cs are desirable as metals contained in the organic salt or the organic metallic complex from the viewpoint of improving a light emitting characteristic. The electron injection layer may be a film by mixing these organic salt by two kinds or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-91078

(P2000-91078A)

(43)公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51)Int.Cl.⁷
H 05 B 33/22

識別記号

33/14

F I
H 05 B 33/22
33/14

テマコード⁸(参考)
A 3 K 0 0 7
B
A

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平10-255824

(22)出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71)出願人 000006079
ミノルタ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル
(72)発明者 植田 秀昭
大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 北洞 健
大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB06 CA01 CA05
CB01 DA00 DA01 DB03 EB00
FA01

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】

【課題】 発光開始電圧が低く、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】 少なくとも陽極、正孔注入輸送層、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】 少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】 前記電子注入層の膜厚が0.1～20nmである請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】 前記電子注入層の膜厚が0.1～20nmである請求項2に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項6】 前記電子注入層の膜厚が0.1～20nmである請求項3に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】 前記電子注入層が有機リチウム塩または有機リチウム錯体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項8】 前記電子注入層が有機カリウム塩または有機カリウム錯体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項9】 前記電子注入層が有機セシウム塩または有機セシウム錯体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項10】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属との混合膜からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項11】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体と、リチウムとの混合膜からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項12】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ

土類金属の有機塩または有機金属錯体と、カルシウムとの混合膜からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項13】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアセチルアセトナート系錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネセンス素子は、電気信号に応じて発光しつつ発光物質として有機化合物を用いて構成された素子である。

【0003】 有機エレクトロルミネセンス素子は、基本的には有機発光層および該層をはさんだ一対の対向電極より構成されている。発光は電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、発光層中の発光体がより高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が元の基底状態に戻る際に、その余分なエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】 そして、発光効率を上げるために、上記基本的構成に加え、正孔を注入する電極にはさらにホール注入層を設けたり、電子を注入する電極には電子輸送層を設けたりする構成が取られている。

【0005】 有機エレクトロルミネセンス素子の例としては、発光体として単結晶アントラゼンなどが用いられたものが米国特許第3530325号公報に記載されている。

【0006】 また、特開昭59-194393号公報には正孔注入層と有機発光体層を組み合わせたものが提案されている。

【0007】 特開昭63-295695号公報には有機質正孔注入輸送層、有機質電子注入輸送層を組み合わせたものが提案されている。

【0008】 これら積層構造の電界発光素子は、有機蛍光体と電荷輸送性の有機物（電荷輸送材）および電極を積層した構造となっており、それぞれの電極より注入された正孔と電子が電荷輸送材中を移動して、それらが再結合することによって発光する。有機蛍光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する有機色素などが用いられている。また、電荷輸送材としては、例えばN,N'-ジ（m-トリル）N,N'-ジフェニルベンジジンや、1,1-ビス[N,N-ジ（p-トリル）アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4-（N,N-ジフェニル）アミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン化合物等があげられる。さらに、銅フタロシ

アニンのようなポルフィリン化合物も提案されている。

【0009】ところで、有機エレクトロルミネセンス素子は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性の点で充分ではなく、実用化には至っていない。素子の発光時の安定性、保存安定性における問題点の一つとして、電荷輸送材の安定性が指摘されている。電界発光素子の有機物で形成される層は数十～数百ナノメーターと非常に薄く、単位厚さ当たりに加えられる電圧は非常に高い。また、発光や通電による発熱もあり、従って電荷輸送材には電気的、熱的あるいは化学的な安定性が要求される。

【0010】有機エレクトロルミネセンス素子の発光開始電圧低減のため陰極にアルミニウム以外のものを使用したものが特開平2-1595号公報、特開平3-37994号公報、特開平4-132191号公報、特開平5-121172号公報等に記載されている。また、電子注入層として金属酸化物を用いたものがApp. 1. Phys. Lett. 70 (2) 152~154に記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミニウム以外の金属を使用したものは、成膜条件が難しく、酸化しやすい等の問題がある。また、金属酸化物を用いる場合においても成膜条件が難しく、膜厚を非常に薄くする必要があった。したがって、発光強度が大きく、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機エレクトロルミネセンス素子を得ることが困難であった。

【0012】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、発光強度が大きく、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機エレクトロルミネセンス素子を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0014】陽極と発光層との間には正孔注入輸送層が設けられていてもよい。発光層と電子注入層との間に電子輸送層が設けられていてもよい。電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属との混合膜であってもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、電極間に少なくとも発光層および電子注入層を備えたものであり、その電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体であることを基本的な特徴にしている。以下、本発明の

好ましい実施形態について図を用いて説明する。

【0016】図1～図4に、本発明の好ましい実施形態である有機エレクトロルミネセンス素子を模式的に示した。

【0017】図1において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)と有機発光層(3)、電子注入層(4)および陰極(5)が順次積層された構成をとっており、この電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなる。

【0018】図2において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層(2)、有機発光層(3)、電子輸送層(6)および電子注入層(4)、陰極(5)が順次積層された構成をとっており、この電子注入層(4)がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなる。

【0019】図3において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入層(7)と正孔輸送層(8)、有機発光層(3)、電子輸送層(6)、電子注入層(4)および陰極(5)が順次積層された構成をとっており、この電子注入層(4)がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなる。

【0020】図4において、(1)は陽極であり、その上に、正孔注入層(7)、正孔輸送層(8)と有機発光層(3)、電子注入層(4)および陰極(5)、保護膜(9)が順次積層された構成をとっており、この電子注入層(4)がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなる。

【0021】いずれの形態においても、陽極(1)と陰極(5)に電圧を印加することにより有機発光層(3)が発光する。

【0022】電子注入層にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体を使用することで電子の注入性が向上し、また膜厚を0.1～20nmと薄くすることにより、電界強度を大きくすることで非常に電子の流れがスムーズになり、本実施形態の有機エレクトロルミネセンス素子を発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。

【0023】有機エレクトロルミネセンス素子の陽極として使用される導電性物質としては4.5eVよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タンクステン、銀、錫、金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物が用いられる。

【0024】陰極を形成する金属としては4.5eVよりも小さい仕事関数を持つものがよく、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いら

れる。

【0025】有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極) あるいは陰極は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。

【0026】透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保されるように形成すればよい。

【0027】透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス素子の作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはITO、NEESA等の市販品が知られているがこれらを使用してもよい。

【0028】以下、図1に示す構成を例にとって、各層の構成および作製方法を説明する。

【0029】まず、上記した陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)を形成する。正孔注入輸送層(2)は、化合物を蒸着して形成してもよいし、該化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンドルコートして形成してもよい。

【0030】正孔注入輸送層を蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~300nmであり、塗布法で形成する場合は、1~500nm程度に形成すればよい。

【0031】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0032】正孔注入輸送層に用いられる正孔注入輸送材としては、公知のものが使用可能で、例えばN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(2-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-テトラ(4-メチルフェニル)-1,1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニ

ル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、N,N',N"-トリフェニル-N,N',N"-トリス(3-メチルフェニル)-1,3,5-トリ(4-アミノフェニル)ベンゼン、4,4',4"-トリス[N,N',N"-トリフェニル-N,N',N"-トリス(3-メチルフェニル)]トリフェニルアミンなどを挙げることができる。これらを2種以上混合して使用してもよい。

【0033】次に、正孔注入輸送層(2)の上に有機発光層(3)を形成する。有機発光層に用いられる有機発光体としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、2,5-ビス[5,7-ジ-*t*-ペシチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール、2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、1,4-ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリスオキシン、マグネシウムビスオキシン、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキサイド、インジウムトリスオキシン、アルミニウムトリス(5-メチルオキシン)、リチウムオキシン、ガリウムトリスオキシン、カルシウムビス(5-クロロオキシン)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノリル)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシン、1,2-フタロペリノン、1,2-ナフタロペリノンなどを挙げることができる。

【0034】また、一般的な螢光染料、例えば螢光クマリン染料、螢光ペリレン染料、螢光ピラン染料、螢光チオピラン染料、螢光ポリメチレン染料、螢光メシアニン染料、螢光イミダゾール染料等も、使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド化合物が挙げられる。

【0035】有機発光層は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、2種以上の発光物質を混合したり発光層にドープしてもよい。

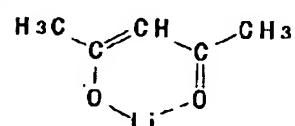
【0036】有機発光層は蒸着法や塗布法等の従来公知の方法で形成することができる。蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常1~200nmであり、塗布法で形成する場合は、5~500nm程度に形成すればよ

い。

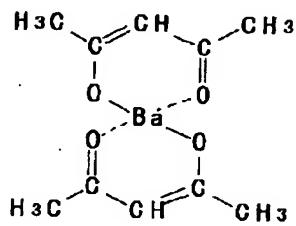
【0037】形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0038】次に、有機発光層(3)の上に、電子注入

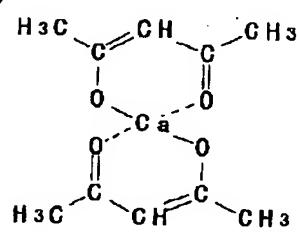
(1)



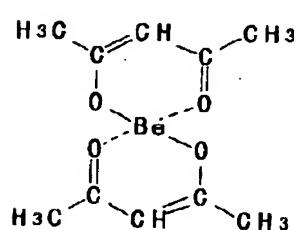
(2)



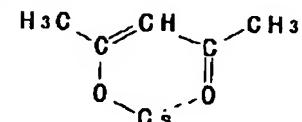
(3)



(4)



(5)



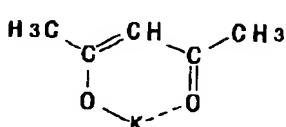
層(4)としてアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体とする。

【0039】電子注入層に用いられるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体の具体例としては、下記の化学式で表される化合物が挙げられる。

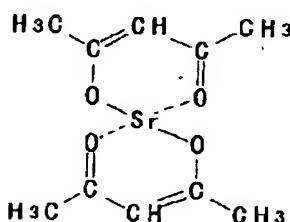
【0040】

【化1】

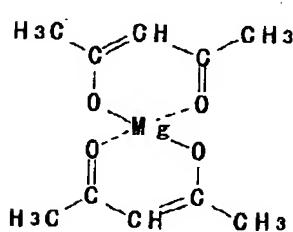
(6)



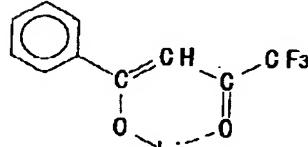
(7)



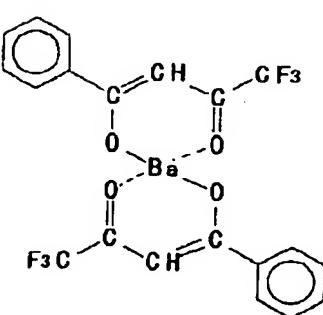
(8)



(9)



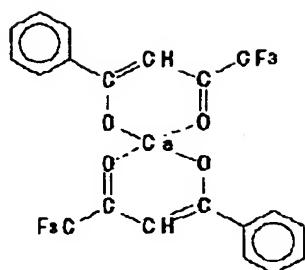
(10)



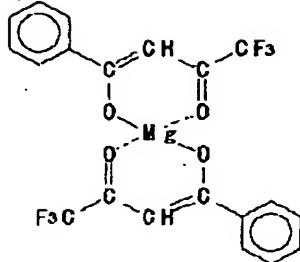
【0041】

【化2】

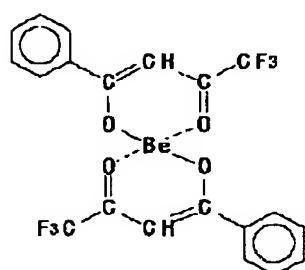
(11)



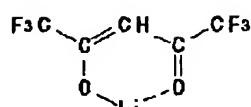
(16)



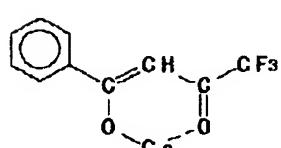
(12)



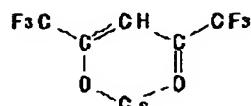
(17)



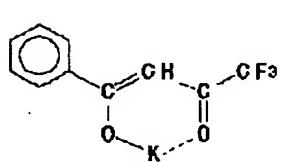
(13)



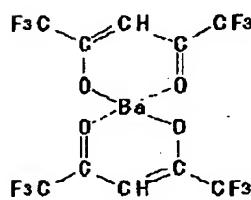
(18)



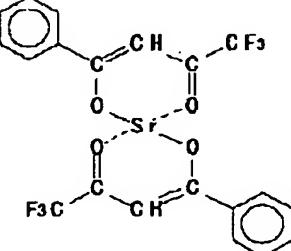
(14)



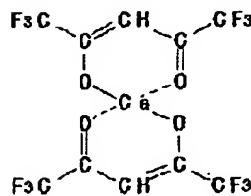
(19)



(15)



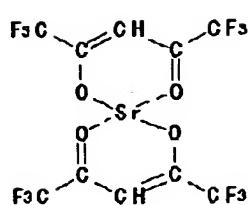
(20)



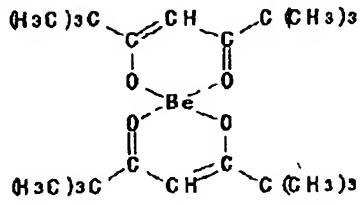
【0042】

【化3】

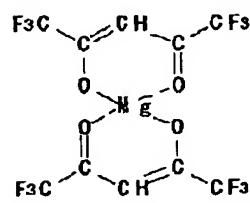
(21)



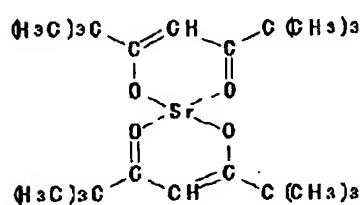
(26)



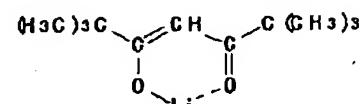
(22)



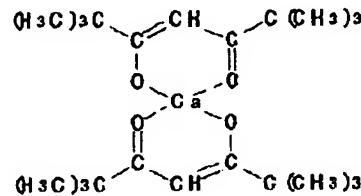
(27)



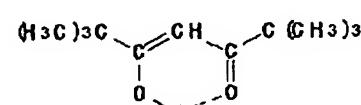
(23)



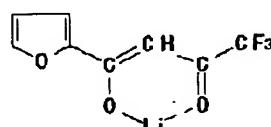
(28)



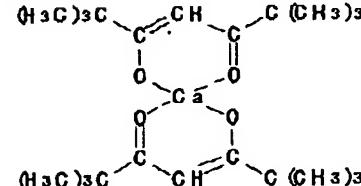
(24)



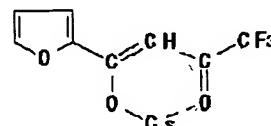
(29)



(25)



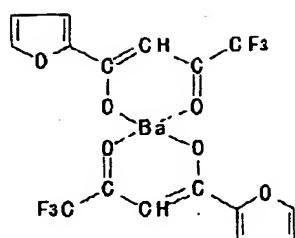
(30)



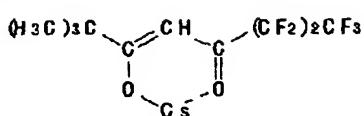
【0043】

【化4】

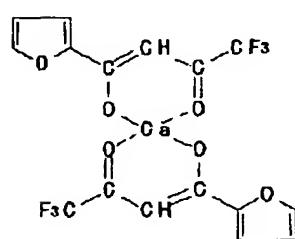
(31)



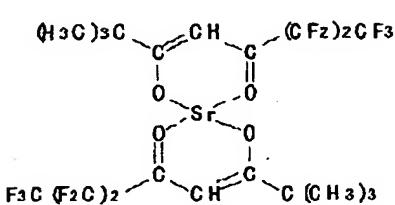
(36)



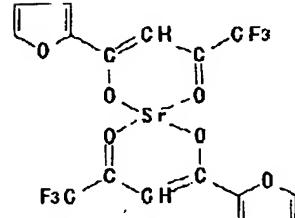
(32)



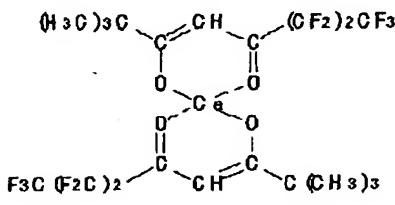
(37)



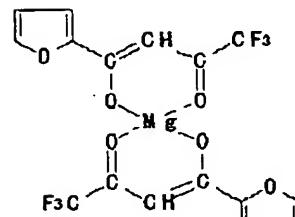
(33)



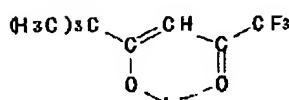
(38)



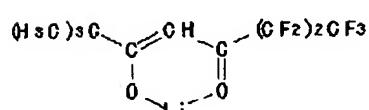
(34)



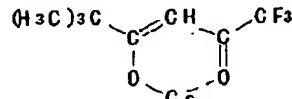
(39)



(35)



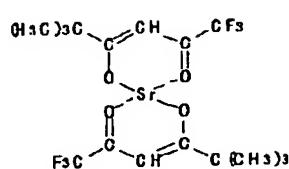
(40)



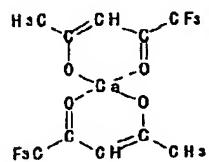
【0044】

【化5】

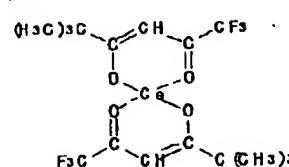
(41)



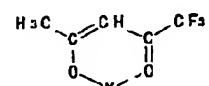
(45)



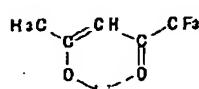
(42)



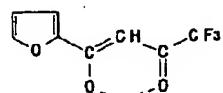
(47)



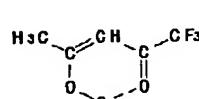
(43)



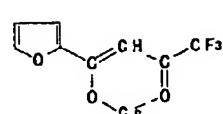
(48)



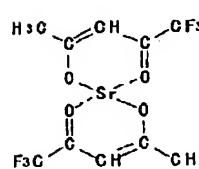
(44)



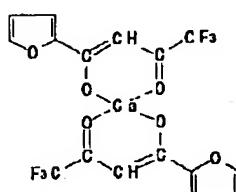
(49)



(45)

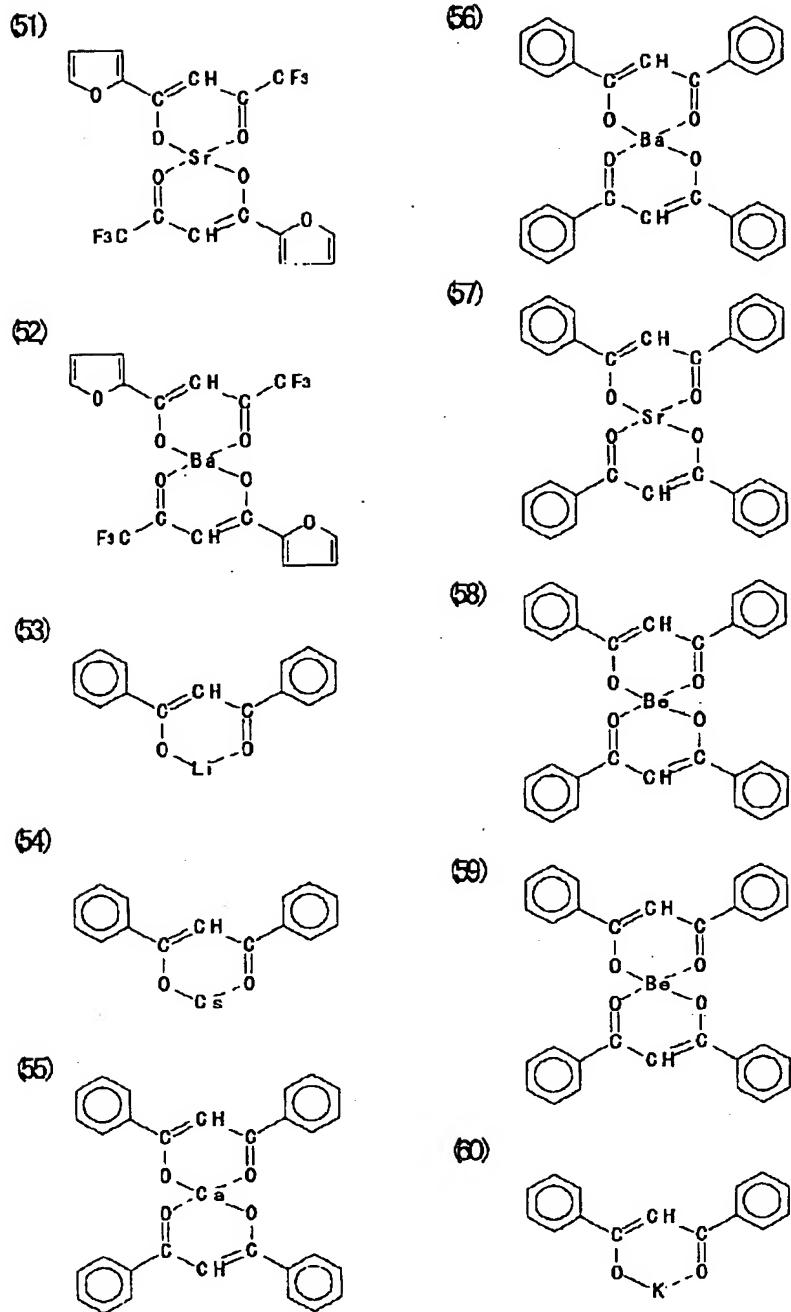


(50)



【0045】

【化6】



【0046】

【化7】

(61)

 $C_{15}H_{31}COOLi$

(66)

 $(C_{17}H_{35}COO)_2Sr$

(62)

 $(C_{15}H_{31}COO)_2Ba$

(67)

 $C_{17}H_{33}COOLi$

(63)

 $C_{17}H_{35}COOLi$

(68)

 $(C_{17}H_{33}COO)_2Ba$

(64)

 $(C_{17}H_{35}COO)_2Ba$

(69)

 $C_{11}H_{23}COOLi$

(65)

 $C_{17}H_{35}COOK$

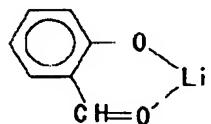
(70)

 $(C_{11}H_{23}COO)_2Be$

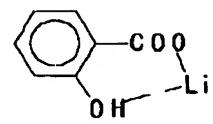
【0047】

【化8】

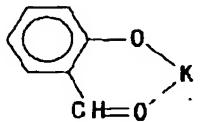
(71)



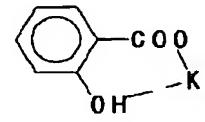
(76)



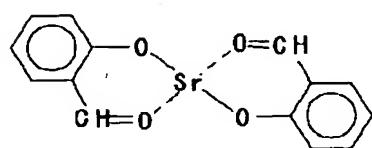
(72)



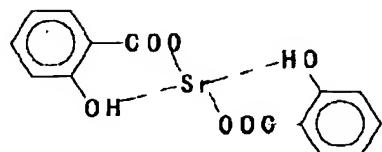
(77)



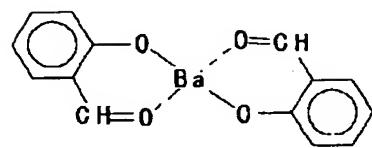
(73)



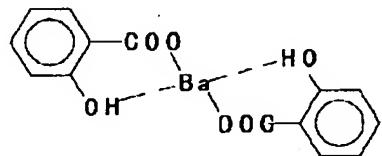
(78)



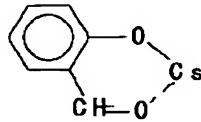
(74)



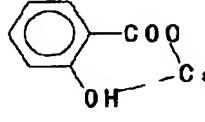
(79)



(75)



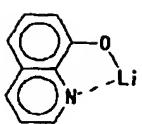
(80)



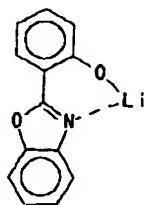
【0048】

【化9】

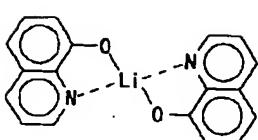
(81)



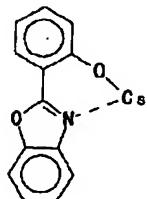
(86)



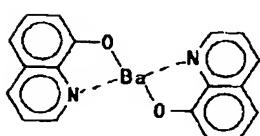
(82)



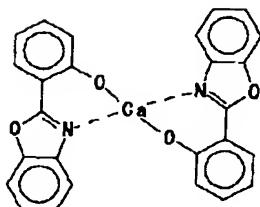
(87)



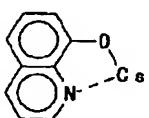
(83)



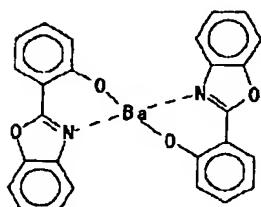
(88)



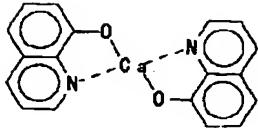
(84)



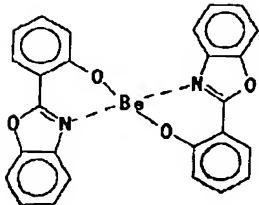
(89)



(85)



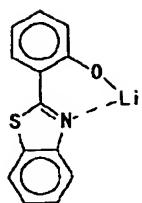
(90)



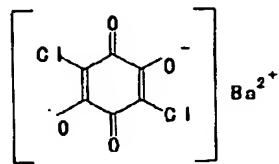
【0049】

【化10】

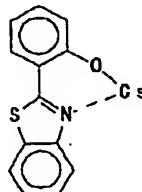
91)



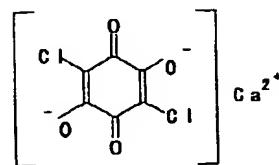
96)



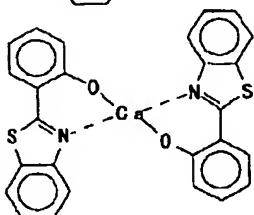
92)



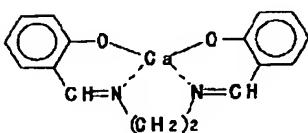
97)



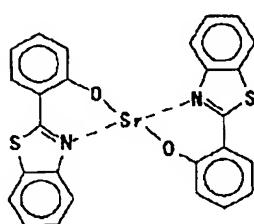
93)



98)



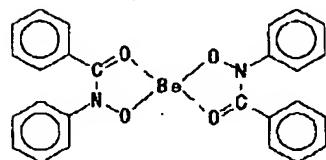
94)



99)

Li(6,6-ジヘンジル-14-クラウン-4)

95)



(100)

Ca (15-クラウン-5)

【0050】これらの化合物は市販品として入手したり、市販の材料から容易に合成することができる。また、電子輸送層として用いられる有機塩または有機金属錯体に含まれる金属は、上記具体例に開示されるもの以外でも、周期律表のアルカリ金属またはアルカリ土類金属に分類されるものであればよく、それらの有機塩または有機金属錯体も同様に使用可能である。

【0051】これらの中でも特にアセチルアセトネート系錯体は、成膜性が良く発光特性も良好である。

【0052】上記有機塩または有機金属錯体が含有する金属としては、リチウム、カリウム、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウム、セシウム、バリウム等が良好な電子注入性を示すため好適に用いられる。中でも、リチウム、カリウム、セシウムは特に発光特性が特に好ましい金属である。これらの化合物を2種以上混合した膜であっても良い。

【0053】また、電子注入層は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体と、アルカリ金属やアルカリ土類金属との混合膜であってよい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属との混合膜とすることによってさらに特性を向上させることができる。

【0054】混合する金属としては、リチウム、カリウム、ストロンチウム、カルシウム、セシウム、バリウム等が良好な電子注入性を示すため好ましい。中でも、リチウム、カルシウムは特に好ましい金属である。

【0055】電子注入層は真空蒸着法で形成され、その厚さは、0.1~20nmである。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると均一に成膜することが難しく欠陥を生じやすくなり、発光効率も悪くなり有

機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【0056】アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体を用いた電子注入層は、通常の抵抗加熱法やスパッタリング法、EB蒸着法、イオンプレーティング法、イオン化蒸着法等公知の色々な蒸着法で成膜することができる。

【0057】また、本実施形態の特徴として、有機塩や有機金属錯体を用いるため、アルカリ金属またはアルカリ土類金属やその金属酸化物を用いた場合に比較して非常に成膜し易く、良好な特性を得易いという利点を有する。

【0058】最後に電子注入層(4)の上に、上述した陰極(5)を設けて有機エレクトロルミネセンス素子とする。

【0059】以上、陽極(1)上に正孔注入輸送層(2)、有機発光層(3)、電子輸送層(6)、電子注入層(4)、および陰極(5)を順次積層した有機エレクトロルミネセンス素子を作製する場合について説明したが、図2および図3に示すように、有機発光層(3)と電子注入層(4)との間に電子輸送層(6)を設けてもよい。

【0060】電子輸送層に用いられる電子輸送材料としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、クマリン誘導体、キレート化オキシノイド化合物等を挙げることができる。これらの内でも耐熱性の点からキレート化オキシノイド化合物が特に良好である。

【0061】電子輸送層は蒸着法や塗布法等の従来公知の方法で形成することができる。蒸着法で形成する場合は厚さを5~200nm程度とし、塗布法で形成する場合は厚さを10~1000nm程度とすればよい。

【0062】図4に示すように、電極上に保護膜(9)を設けてもよい。保護膜は、酸化ケイ素、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム等の化合物を用い、真空蒸着等によって薄膜を形成することによって設けることができる。厚さは5~1000nm程度とすればよい。

【0063】また、正孔注入輸送層の正孔注入機能と正孔輸送機能とを分離して、図3および図4に示すように、正孔輸送層と正孔注入層との2層構成としてもよい。

【0064】さらに、陽極(1)上に順次積層してゆくだけでなく、陰極(5)上に各層を順次形成するようにしても構わない。

【0065】陰極と陽極の1組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線(10)を接続し、有機エレクトロルミネセンス素子は両電極に適当な電圧(Vs)を印加することにより発光

する。

【0066】このような構成を持つ有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【0067】

【実施例】以下に実施例を記載し本発明をより具体的に説明する。

【0068】<実施例1>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着により、厚さ60nmの薄膜を形成した。

【0069】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0070】その上に電子注入層として、化合物(1)を抵抗加熱による蒸着法にて1nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0071】次に、陰極として、アルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0072】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0073】<実施例2>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着により、厚さ60nmの薄膜を形成した。

【0074】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0075】その上に電子注入層として、化合物(5)を抵抗加熱による蒸着法にて2nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0076】次に、陰極として、アルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0077】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0078】<実施例3>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着により、厚さ60nmの薄膜を形成した。

【0079】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0080】その上に電子注入層として、化合物(6)を抵抗加熱による蒸着法にて0.5nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0081】次に、陰極として、アルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0082】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0083】<実施例4>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ60nmの薄膜を形成した。

【0084】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0085】その上に電子注入層として、化合物(9)を抵抗加熱による蒸着法にて1.5nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0086】次に、陰極として、アルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0087】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0088】<比較例1>実施例1において、電子注入層を設けないこと以外は実施例1と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0089】<比較例2>実施例1において、電子輸送層を兼ねた発光層として化合物(3)を蒸着により60nmの厚さに設けたこと以外は実施例1と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0090】<実施例5>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ55nmの薄膜を形成した。

【0091】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により10nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0092】次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により45nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0093】その上に電子注入層として、化合物(17)を抵抗加熱による蒸着法にて2nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0094】最後に陰極として、アルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0095】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0096】<比較例3>実施例5において、電子注入層を設けないこと以外は実施例5と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0097】<実施例6>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として銅フタロシアニンを蒸着により厚さ15nmの薄膜を形成した。

【0098】次にその上に正孔輸送層として、N, N'-

-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ55nmの薄膜を形成した。

【0099】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により10nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0100】次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により45nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0101】その上に電子注入層として、化合物(30)を抵抗加熱による蒸着法にて5nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0102】最後に陰極として、インジウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0103】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0104】<実施例7>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、4, 4', 4"-トリス[N, N', N"]トリフェニル-N, N', N"-トリス(3-メチルフェニル)トリフェニルアミンを蒸着により厚さ15nmの薄膜を形成した。

【0105】次に、正孔注入層の上に、発光層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビス(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により、厚さ45nmの薄膜を形成した。

【0106】その上に電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により60nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0107】その上に電子注入層として、化合物(35)を抵抗加熱による蒸着法にて2nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0108】最後に、陰極としてインジウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0109】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0110】<実施例8>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ55nmの薄膜を形成した。

【0111】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により10nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0112】次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により45nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0113】その上に電子注入層として、化合物(40)

を抵抗加熱による蒸着法にて2 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0114】最後に陰極として、アルミニウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0115】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0116】<実施例9>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、銅フタロシアニン顔料を蒸着により、厚さ15 nmの薄膜を形成した。次に正孔輸送層として、N, N'-ジエニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ45 nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により35 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0117】その上に電子注入層として、化合物(47)を抵抗加熱による蒸着法にて5 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0118】最後に陰極として、インジウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0119】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0120】<実施例10>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、銅フタロシアニン顔料を蒸着により、厚さ15 nmの薄膜を形成した。次に正孔輸送層として、N, N'-ジエニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ45 nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により40 nmの厚さになるように薄膜を形成した。その上に電子注入層として、化合物(55)を抵抗加熱による蒸着法にて1 nmの厚さになるように薄膜を形成した。最後に陰極として、アルミニウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0121】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0122】<実施例11>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、ポリアニリンをスピンドルコートにより、厚さ15 nmの薄膜を形成した。次に正孔輸送層として、N, N'-ジエニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ45 nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、アルミニウムト

リスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0123】次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により40 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0124】その上に電子注入層として、化合物(63)を抵抗加熱による蒸着法にて2 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0125】最後に陰極として、銀を蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0126】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0127】<実施例12>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、銅フタロシアニン顔料を蒸着により、厚さ15 nmの薄膜を形成した。次に正孔輸送層として、N, N'-ジエニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ45 nmの薄膜を形成した。その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0128】次に、電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により40 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0129】その上に電子注入層として、化合物(75)と金属リチウムを抵抗加熱による共蒸着法にて金属リチウムを2重量%混合した薄膜を2 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0130】最後に陰極として、アルミニウムを蒸着により200 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0131】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0132】<実施例13>インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンを蒸着により、厚さ60 nmの薄膜を形成した。

【0133】その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを5重量%ドープさせたものを共蒸着により20 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0134】その上に電子輸送層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により35 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0135】その上に電子注入層として、化合物(20)と金属カルシウムを抵抗加熱による共蒸着法にて金属カルシウムを5重量%混合した薄膜を3 nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0136】次に、陰極として、アルミニウムを蒸着により200nmの厚さになるように薄膜を形成した。

【0137】このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0138】<評価>実施例1～13および比較例1～3で得られた有機EL素子を、そのガラス電極を陽極として、直流電圧を除々に電圧を印加した時に発光を開始する電圧(V)および、5Vの直流電圧をかけた時の発光輝度(cd/m²)、10Vの直流電圧をかけた時の

発光輝度(cd/m²)を測定した。

【0139】また、5mA/cm²の電流密度で5時間作動させた時の初期出力の維持率(%)【5時間後の出力(mW/cm²)／初期出力(mW/cm²)×100】を求めた。

【0140】測定結果を表1にまとめて示す。

【0141】

【表1】

	発光開始電圧(V)	5Vでの発光輝度(cd/m ²)	10Vでの発光輝度(cd/m ²)	初期出力の維持率(%)
実施例1	3.5	63	8520	95
実施例2	3.0	51	5240	93
実施例3	3.0	62	7440	93
実施例4	3.0	82	10630	94
比較例1	7.0	12	320	54
比較例2	9.0	0	20	43
実施例5	3.0	70	10160	91
比較例3	8.5	0	45	51
実施例6	2.5	90	15940	93
実施例7	3.0	70	11270	90
実施例8	3.0	55	8100	91
実施例9	2.5	80	13350	93
実施例10	3.0	45	6400	89
実施例11	2.5	75	12590	93
実施例12	2.5	95	17500	92
実施例13	2.5	100	19150	93

【0142】表1からわかるように、本実施例の有機EL素子は低電位で発光を開始し、良好な発光輝度を示した。また、本実施例の有機EL素子は出力低下が少なく、寿命の長い安定な発光を観測することができた。

【0143】このように、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定されるものではない。

【0144】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機エレクトロルミネセンス素子の電子注入層にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体を含有させることにより、発光強度が大きく発光

開始電圧が低い耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機エレクトロルミネセンス素子の概略構成を示す断面図である。

【図2】有機エレクトロルミネセンス素子の概略構成を示す断面図である。

【図3】有機エレクトロルミネセンス素子の概略構成を示す断面図である。

【図4】有機エレクトロルミネセンス素子の概略構成を示す断面図である。

【符号の説明】

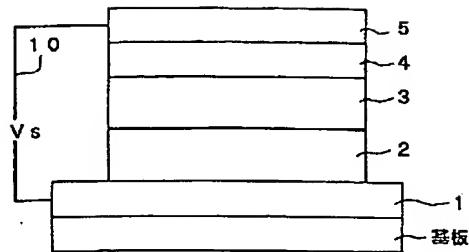
1：陽極

2：正孔注入輸送層

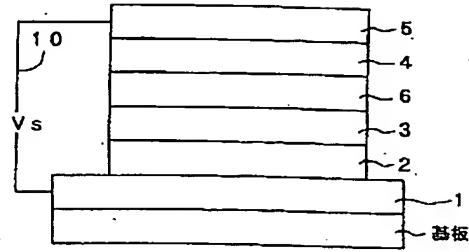
3 : 有機発光層
 4 : 電子注入層
 5 : 陰極
 6 : 電子輸送層

7 : 正孔注入層
 8 : 正孔輸送層
 9 : 保護膜
 10 : リード線

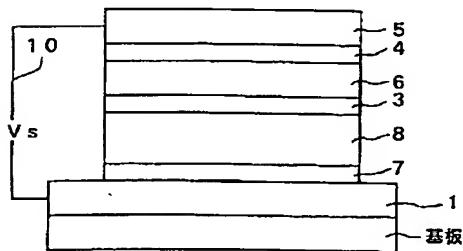
【図1】



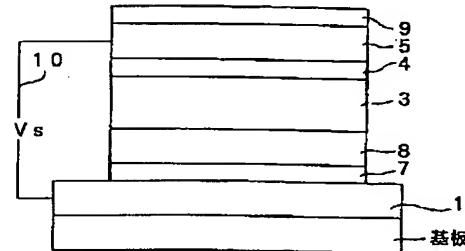
【図2】



【図3】



【図4】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成15年6月20日 (2003. 6. 20)

【公開番号】特開2000-91078 (P2000-91078A)

【公開日】平成12年3月31日 (2000. 3. 31)

【年通号数】公開特許公報12-911

【出願番号】特願平10-255824

【国際特許分類第7版】

H05B 33/22

33/14

【F I】

H05B	33/22	A
		B
33/14		A

【手続補正書】

【提出日】平成15年3月14日 (2003. 3. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極、発光層、電子輸送層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】 前記陽極と前記発光層との間に、正孔注入輸送層を設けたことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】 前記電子注入層の膜厚が0.1~20nmである請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】 前記電子注入層が有機リチウム塩または有機リチウム錯体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】 前記電子注入層が有機カリウム塩または有機カリウム錯体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項6】 前記電子注入層が有機セシウム塩または有機セシウム錯体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】 少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、該電子注入層がアルカリ金属またはアルカリ土類

金属のアセチルアセトネット系錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子に関する。請求項1の有機エレクトロルミネセンス素子にあっては、発行層と電子注入層との間に電子輸送層が設けられた構成を有しており、請求項7の有機エレクトロルミネセンス素子にあっては、電子注入層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアセチルアセトネット系錯体として構成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】陽極と発光層との間には正孔注入輸送層が設けられていてよい。また、請求項7の有機エレクトロルミネセンス素子にあっては、発光層と電子注入層との間に電子輸送層が設けられていてよい。電子注入層がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の有機塩または有機金属錯体と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属との混合膜であってもよい。